ÜBER UMWANDLUNGEN

DES

HYDROCYANCARBODIPHENYLIMIDS.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

GUSTAV HERZOG
AUS NÜRNBERG.

REFERENT:
PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

KORREFERENT:
PROF. DR. WILHELM MUTHMANN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 4. MÄRZ 1905.

NÜRNBERG 1905.
WILH. TÜMMELS BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI.

ÜBER UMWANDLUNGEN

DES

HYDROCYANCARBODIPHENYLIMIDS.

VON DER

K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE

DISSERTATION.

VORGELEGT VON

GUSTAV HERZOG
AUS NÜRNBERG.

REFERENT:
PROF. DR. GUSTAV SCHULTZ.

KORREFERENT:
PROF. DR. WILHELM MUTHMANN.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG 4. MÄRZ 1905.

ACAD
MÜNCHEN

NÜRNBERG 1905.

WILH. TÜMMELS BUCH- UND KUNSTDRUCKEREI.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Ich gestatte mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. G. Schultz für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

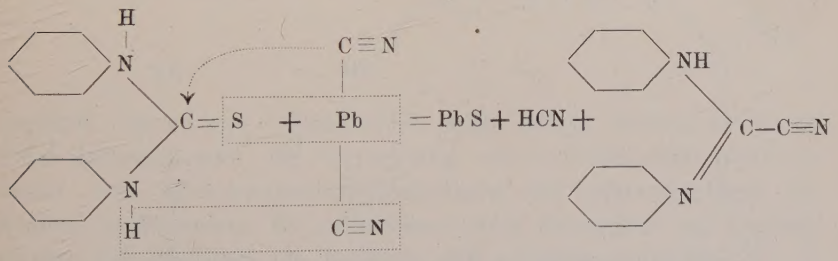
Desgleichen bitte ich Herrn Privatdozenten Dr. G. Rohde für die jederzeit in der liebenswürdigsten Weise gewährte wertvolle Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten, bleibenden Dank entgegennehmen zu wollen.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit über Umwandlungen des Hydrocyancarbodiphenylimids verdankt ihre Entstehung Versuchen, die im Anschluß an eine Wiederholung der Sandmeyerschen Indigosynthese aus Diphenylsulfoharnstoff angestellt wurden.

Der Verlauf der genannten Synthese ist in kurzem folgender: Diphenylsulfoharnstoff wird in alkoholischer Lösung oder wässriger Suspension mit Bleicyanid, oder Cyankalium und Bleiweiß oder anderen passenden Bleiverbindungen erwärmt und dadurch in Hydrocyancarbodiphenylimid verwandelt.[1])

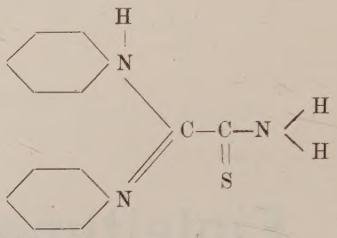
Diese Umwandlung kann summarisch durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



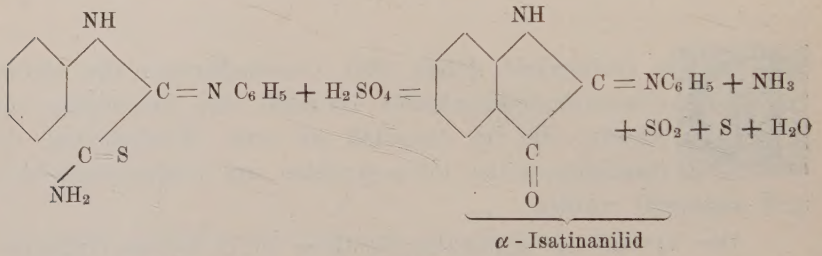
An das Hydrocyancarbodiphenylimid wird sodann durch mehrtägiges Schütteln mit gelbem Schwefelammonium bei einer Tempe-

[1]) D. R. P. 115169 vom 18. VII. 1899. Joh. Rud. Geigy & Co., Basel. Vergl. Friedländer: Fortschritte der Teerfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. VI, Seite 574.

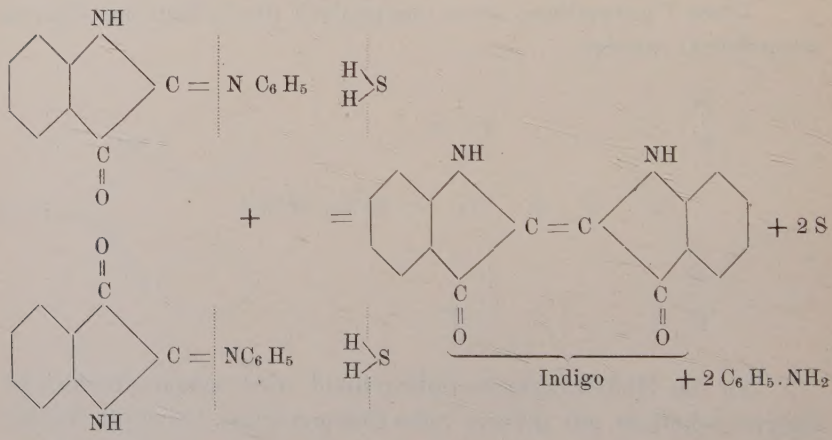
ratur von ungefähr 30° Schwefelwasserstoff angelagert. Es entsteht dadurch das entsprechende Thioamid[1]):



Dieses Thioamid wird durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure von ca. 90° in α-Isatinanilid übergeführt[2]):

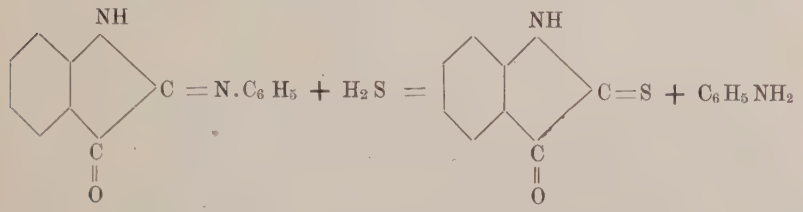


Durch Reduktion des letzteren in alkoholischer oder benzolischer Lösung mit frisch bereitetem, etwa 10% Schwefelwasserstoff enthaltenden Schwefelammonium wird es dann unter Abspaltung von Anilin in Indigo übergeführt.[3])



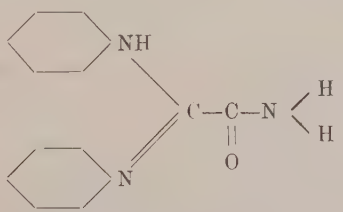
[1]) D. R. P. 113978 vom 18. VII. 1899, Friedländer Bd. 6, S. 576.
[2]) D. R. P. 113980 vom 18. VII. 1899, Friedländer Bd. 6. S. 578.
[3]) D. R. P. 119280 vom 18. VII. 1899, Friedländer Bd. 6. S. 583.

Eine Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, daß man das α-Isatinanilid direkt in der schwefelsauren Lösung, in welcher es entsteht, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff unterwirft. Es fällt hierbei quantitativ α-Thioisatin aus:



Dieses wird sodann mit verdünnten wässrigen Lösungen von Ätz- oder Erdalkalien, Alkalikarbonaten, Alkalisulfiden, Alkalihydrosulfiden, Ammoniak oder Schwefelammonium behandelt. Schon in der Kälte geht dann das α-Thioisatin, namentlich bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, quantitativ in Indigo über.[1])

Bei der von mir angestellten Wiederholung dieser Synthese erschien es mir nun zunächst auffallend, dass eine ergiebige Ausbeute von α-Isatinanilid nur unter Anwendung des sich von Hydrocyancarbodiphenylimid ableitenden Thioamids erhalten wird, während das gewöhnliche Amid von der Konstitution:



lediglich Spuren von α-Isatinanilid geben soll.[2]) Sodann schien es nicht ausgeschlossen, die Gewinnung von α-Isatinanilid vielleicht direkt vom Hydrocyancarbodiphenylimid aus bewerkstelligen zu können, insbesondere, da auch dieses beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion des α-Isatinanilides gibt.[3])

[1]) D. R. P. 131934 vom 14. III. 1901, Friedländer Bd. 6. S. 585.

[2]) Vergl. Patent 113980, Friedländer Bd. 6, S. 578.

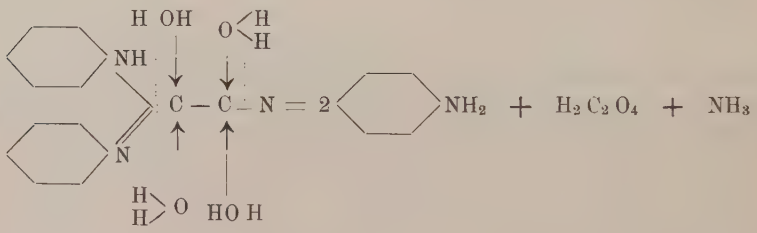
[3]) Verfärbung der Lösung in Gelbrot und Umschlag dieser Färbung in Indigoblau, wenn eine Probe der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung mit Natronlauge übersättigt wird. Vergl. Patent 113980, Friedländer, Band 6, Seite 578.

Durch diese Momente bestimmt, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche einerseits die Überführung des Hydrocyancarbodiphenylimids andererseits des demselben entsprechenden Säureamids in α-Isatinanilid bezweckten. Wie ich aber auch die Bedingungen abänderte, es gelang mir nicht, das α-Isatinanilid reichlicher als wie durch seine Farbenreaktion nachweisbar zu erhalten.

Operierte ich unter den Bedingungen, unter denen das Thioamid in das α-Isatinanilid übergeführt wird, so erhielt ich bei Anwendung von Hydrocyancarbodiphenylimid das demselben entsprechende Säureamid, außerdem in Spuren Phenyloxamid und Anilin. Wandte ich Amid an, so blieb dasselbe im wesentlichen unverändert.

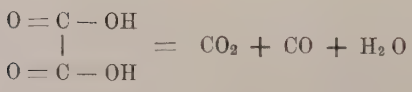
Wurde das Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 90—100° längere Zeit (5 Std.) fortgesetzt, so erhielt ich in beiden Fällen neben wenig Anilin: Ammoniak, Sulfanilsäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, indem offenbar folgende Prozesse verlaufen:

a)



b) $C_6H_5.NH_2 + H_2SO_4 = H_2N\langle\rangle SO_3H + H_2O$

c)



Steigerte ich die Temperatur auf 150—160°, so verblieb die Reaktion sowohl bei kurzem wie bei längerem Erhitzen im Prinzip die gleiche. Ein Unterschied trat nur insofern ein, als die Menge des gebildeten Anilins gegenüber der Sulfanilsäure immer mehr zurücktrat.

Dieses vom Thioamid so abweichende Verhalten erweckte in mir den Wunsch, die dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechende Säure auf ihr Kondensationsvermögen zu prüfen, und ich stellte deshalb nunmehr Versuche an, diese Säure durch Verseifung ihres Amids zu erhalten. Hierbei gelangte ich nun zwar nicht zu meinem Ziel, dagegen stieß ich bei Versuchen, die Verseifung nach Bouveault [1]) mittelst salpetriger Säure und Schwefelsäure durchzuführen, auf Tatsachen, die mir interessant genug erschienen, sie weiter zu verfolgen.

Die bezüglichen Untersuchungen bilden den Hauptteil der nachstehenden Arbeit; vorher beschreibe ich die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrocyancarbodiphenylimid und dessen Säureamid sowie meine Versuche, das Amid zu verseifen.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 26, R. 773.

Experimenteller Teil.

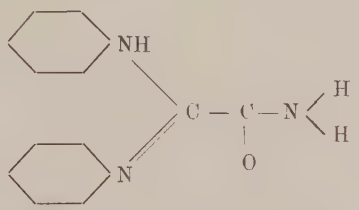
Versuche über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrocyancarbodiphenylimid und das demselben entsprechende Säureamid.

Hydrocyancarbodiphenylimid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte allmählich mit orangegelber Farbe auf, eine chemische Einwirkung findet jedoch selbst bei längerem Stehen nicht statt. Gießt man die Lösung in Wasser, so scheidet sich das Hydrocyancarbodiphenylimid unverändert wieder aus. Erwärmt man dagegen, so tritt eine Veränderung des gelösten Körpers ein, und zwar werden je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer der Einwirkung verschiedene Produkte erhalten:

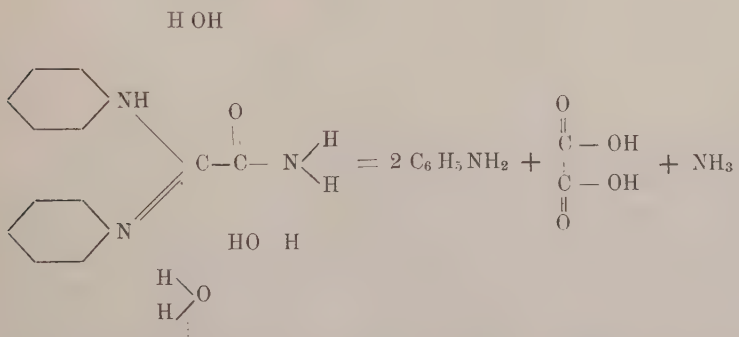
Bei Wasserbadtemperatur geht die ursprünglich orangegelbe Farbe der Lösung zuerst in Dunkelbraun und dann in ein intensives Rotbraun über. Das Fortschreiten der Reaktion wird daran erkannt, daß die Menge des beim Eingießen von Proben der schwefelsauren Lösung in Wasser sich ausscheidenden unveränderten Hydrocyancarbodiphenylimids in dem Maße abnimmt, als das Erhitzen andauert. Schließlich wird ein Zeitpunkt erreicht, bei welchem gar keine Ausscheidung mehr stattfindet; es wird dann durch Eingießen in Wasser eine rotgelbe Lösung erhalten, aus welcher beim Neutralisieren mit Soda, Ammoniak oder Alkalien ein rötlich weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Durch Anilin, welches sich als sekundäres Spaltungsprodukt in geringen Mengen mit ausscheidet, ballt sich dieser Niederschlag beim Schütteln oder Umrühren bisweilen etwas zusammen. Um das Rohprodukt rein zu erhalten, kristallisiert man dasselbe am besten aus heißem Alkohol um, in welchem es leicht löslich ist. Läßt man langsam erkalten, so

scheiden sich aus der alkoholischen Lösung große, gelbstichige, glimmerglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 155° aus.

Betrachtungen über die Konstitution des vorliegenden Körpers führten naturgemäß zunächst zu der Annahme, daß die Schwefelsäure auf Hydrocyancarbodiphenylimid verseifend eingewirkt habe und zwar, da das Produkt, wie ja aus der Entstehungsweise zu ersehen ist, basische Eigenschaften besitzt, nur partiell verseifend, unter Bildung des entsprechenden Säureamides:



Für diese Annahme sprach in erster Linie das Verhalten des Körpers beim Erhitzen mit Natronlauge; es fand nämlich dabei eine vollständige Aufspaltung in Anilin, Oxalsäure und Ammoniak nach folgendem Schema statt:



Auch das Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure, welche aus dem Körper unter Bildung von Phenyloxamid Anilin abspaltet[1]), deutete auf die oben angegebene Konstitution hin. Vollends bewiesen wurde die Richtigkeit der Annahme durch die Elementaranalyse.

[1]) Siehe nähere Angaben darüber unter: „Eigenschaften des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamids“. S. 18.

0,1818 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 0,4682 gr CO_2 und 0,0943 gr H_2O.

I. 0,1900 gr lieferten, mit CuO verbrannt, 31,2 ccm N bei 22° und 725 mm, entsprechend 0,03367 gr N.

II. 0,2133 gr lieferten, mit CuO verbrannt, 34,8 ccm N bei 18° und 714 mm entsprechend 0,0377 gr N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C = 70,29 %	70,23 %
H = 5,44 %	5,76 %
N = 17,57 %	I. 17,72 % II. 17,68 %

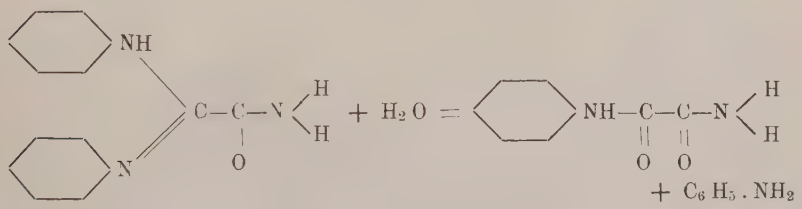
Aus der alkoholischen Mutterlauge des Rohproduktes konnte — allerdings nur in sehr geringer Menge — ein zweiter Körper isoliert werden, welcher in reinem Zustande in weißen, voluminösen Nädelchen vom Schmelzpunkt 224° krystallisiert. Die Identifizierung desselben folgt in einem späteren Abschnitt.

Setzt man das Erhitzen der Lösung des Hydrocyancarbodiphenylimids in konzentrierter Schwefelsäure über den Punkt hinaus fort, bei welchem sich die Umwandlung in Säureamid vollzogen hat, so ist zunächst die Abspaltung von schwefliger Säure sowie die Ausscheidung sehr geringer Mengen eines krystallisierten, gelben Körpers zu beobachten, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefel erwies. Sodann findet allmählich eine völlige Umwandlung des primär gebildeten Säureamides statt; es ist dies aus dem Umstande zu ersehen, daß beim Übersättigen einer Probe der durch Eingießen in Wasser erhaltenen rotbraunen Lösung mit Alkali keine Ausscheidung mehr erfolgt.

Welcher Art diese Umwandlung ist, kann man zum Teil feststellen, wenn man die mit Alkali übersättigte Lösung erhitzt; es findet dabei eine starke Ammoniakabspaltung statt; ferner kann durch Destillieren der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf im Destillat Anilin nachgewiesen werden. Das Vorhandensein dieser beiden Produkte deutete auf eine Spaltung des Säureamides hin; jedoch entsprach die Menge des durch Destillieren mit Wasserdampf erhaltenen Anilins durchaus nicht der Menge, wie sie bei einer glatten Spaltung in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure erhalten werden müßte. Es war infolgedessen anzunehmen, daß die konzentrierte Schwefelsäure nicht allein spaltend, sondern auch noch in anderer Weise verändernd, vielleicht sulfurierend, auf das Säureamid eingewirkt habe. Um dies festzustellen, wurde die gesamte Säure in

der Flüssigkeit mit Bariumkarbonat abgestumpft, vom ausgeschiedenen Niederschlag abfiltriert und letzterer mit heißem Wasser wiederholt ausgekocht, wobei in der Tat das Bariumsalz einer Sulfosäure ausgezogen wurde. Zur Isolierung der Säure selbst wurde die heiße Lösung solange mit Schwefelsäure versetzt, bis kein Niederschlag von Bariumsulfat mehr entstand, vom letzteren abfiltriert und das Filtrat genügend weit eingedampft. Beim Erkalten schieden sich dann schwach rötlich gefärbte, spitze, rhombische Tafeln aus, welche beim Erhitzen im Schmelzröhrchen verkohlten. Daß in dieser Substanz eine Sulfosäure vorlag, bewies der Schwefelgehalt derselben.

Bezüglich der Zusammensetzung der Säure gab es mehrere Möglichkeiten. Am wahrscheinlichsten schien mir jedoch die Annahme, daß aus Säureamid unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zunächst die Anilidogruppe: C_5H_5N = als Anilin abgespalten und das dadurch nach der Gleichung:



entstehende Phenyloxamid sulfuriert worden sei.

Um über diesen Punkt Klarheit zu bekommen, studierte ich das Verhalten von synthetisch dargestelltem Phenyloxamid zu konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Ich gelangte bei diesem Versuch in der Tat zu einer Sulfosäure, die sich bei näherer Betrachtung mit der zu identifizierenden Säure als übereinstimmend erwies. Die Untersuchung zeigte aber, daß in dieser Säure nicht sulfuriertes Phenyloxamid, sondern Sulfanilsäure vorlag. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab in:

0,1865 gr Substanz: 0,2530 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,3477 gr S.

Berechnet für $C_6H_7NSO_3$:	Gefunden:
S = 18,52 %	18,64 %

Bewiesen wurde die Identität mit Sulfanilsäure ferner durch die quantitative Überführbarkeit der Säure in Tribromanilin bei der Einwirkung von Brom, sowie durch die Fähigkeit, eine Diazo-

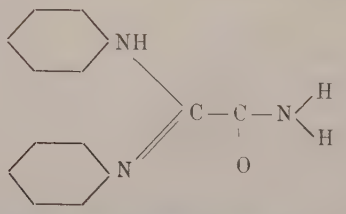
verbindung zu bilden, die sich mit β-Naphtol in derselben Weise wie zum Vergleich dargestellte Sulfanilsäure kuppelte.

Die Bildung von Sulfanilsäure aus Säureamid erklärt in sehr einfacher Weise die Tatsache, daß Anilin als Spaltungsprodukt nur in verhältnismäßig geringer Menge nachgewiesen werden konnte; ein Teil desselben wird eben sulfuriert.

Um nun die oben gemachte Annahme, daß das Säureamid unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten worden sei, vollends zu beweisen, war es nur noch notwendig, die Bildung von Oxalsäure darzutun. Dieser Nachweis gelang jedoch nicht, und zwar deshalb nicht, weil Oxalsäure, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, durch konzentrierte Schwefelsäure schon bei Wasserbadtemperatur rasch und vollständig glatt in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerlegt wird. Statt der Oxalsäure mußten deshalb auch in obigem Falle deren Zersetzungsprodukte, nämlich Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser auftreten.

Nach diesem Ergebnis konnte es nicht auffallen, daß das Verhalten von Hydrocyancarbodiphenylimid bezw. Säureamid zu konzentrierter Schwefelsäure bei höherer Temperatur im wesentlichen das Gleiche war; nur trat Anilin als Spaltungsprodukt der Menge nach immer mehr zurück, während die Menge der gebildeten Sulfanilsäure in demselben Maße stieg. Bei fünfstündigem Erhitzen auf 150—160° konnte beispielsweise Anilin nur mehr in Spuren nachgewiesen werden.

Darstellung und Eigenschaften des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamids.



Im vorigen Abschnitt ist bereits gesagt, daß dieser Körper aus Hydrocyancarbodiphenylimid durch Erwärmen mit konzentrierter

Schwefelsäure entsteht. Da ich dieses Säureamid, welches schon Geigy & Cie. durch Behandeln von Hydrocyancarbodiphenylimid mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten haben [1]), im Verlaufe meiner Versuche öfters benötigte, so verwendete ich obige Reaktion dazu, um mir größere Mengen des Körpers darzustellen. Das Verfahren, das ich dabei anwandte, war folgendes:

Ich löste Hydrocyancarbodiphenylimid im feinpulverisierten Zustand in etwa der achtfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erwärmte auf dem Wasserbade so lange, bis eben eine Probe der rotbraun gefärbten schwefelsauren Lösung beim Eingießen in Wasser auch nach kräftigem Schütteln keine Ausscheidung mehr hervorbrachte. Hierauf goß ich das Reaktionsprodukt auf Eis, verdünnte mit Wasser und gab unter fortwährendem Kühlen mit Eisstücken solange Ammoniak zu, bis alkalische Reaktion eintrat. Das dadurch ausfallende, pulvrige, schwachrötlich gefärbte Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zur Reindarstellung aus siedendem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Da die Löslichkeit in Alkohol in der Kälte nur eine verhältnismäßig geringe ist, so empfiehlt es sich, beim Filtrieren der alkoholischen Lösung, die zweckmäßig ziemlich verdünnt genommen wird, einen Dampftrichter zu benützen. Beim Erkalten derselben scheidet sich das Säureamid in großen, durchsichtigen, farblosen, etwas gelbstichigen, glimmerglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 155° aus. Die alkoholische Mutterlauge liefert nach dem Abdestillieren des Alkohols eine zweite Fraktion, jedoch nicht mehr in ganz reiner Form, da es sich nicht vollkommen vermeiden läßt, daß als sekundäres Spaltungsprodukt des Säureamids — wenn auch nur in geringer Menge — Phenyloxamid entsteht. Aus 20 gr Ausgangsprodukt wurden nach diesem Verfahren 16 gr reines Säureamid erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 74%.

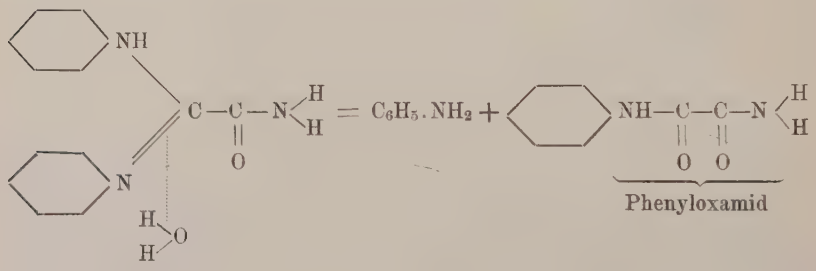
Das Säureamid ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich, verhältnismäßig leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Essigäther, Chloroform, sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird dasselbe verändert, indem die Schmelzflüssigkeit plötzlich unter Ausscheidung gelber Blättchen erstarrt. Der neu entstandene Körper kann aus der Schmelzmasse durch Auskochen mit Alkohol, worin er sich als vollkommen

[1]) D. R. P. 113980 vom 18. VII. 1899; Friedländer Bd. 6. S. 579.

unlöslich erweiß, isoliert werden, und stellt ein orangegelbes Produkt vor, welches bei 302° unter Zersetzung schmilzt. Eine Untersuchung dieses beim Arbeiten in größerem Maßstabe nur in sehr geringer Menge entstehenden Körpers habe ich nicht vorgenommen.

Wie schon aus der Beschreibung der Darstellung hervorgeht, ist das Säureamid in verdünnter Schwefelsäure löslich. Läßt man eine solche schwefelsaure Lösung längere Zeit stehen oder erwärmt man dieselbe auf dem Wasserbade, so erfolgt in ersterem Falle allmählich, in letzterem rascher Ausscheidung eines krystallisierten weißen Körpers vom Schmelzpunkt 225°. Wesentlich begünstigt wird diese Reaktion durch die Anwesenheit von salpetriger Säure.

Betrachtungen über die Art und Weise, wie hier die Schwefelsäure eingewirkt habe, führten als zunächstliegend zu der Annahme, daß eine Spaltung des Säureamides eingetreten sei und zwar in folgendem Sinne:



Hiernach müßte das vorliegende Produkt vom Schmelzpunkt 225° Phenyloxamid sein; andererseits müßte sich als Spaltungsprodukt Anilin nachweisen lassen. In der Tat war beides der Fall. Das Anilin wurde durch die Chlorkalkreaktion wie auch in Substanz nachgewiesen. Die Identität des bei 225° schmelzenden Körpers mit Phenyloxamid bestätigte ein Vergleich mit einem nach Klinger[1]) synthetisch dargestellten Präparat sowie die Elementaranalyse:

0,1612 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 0,3461 gr CO_2 und 0,0744 gr H_2O,

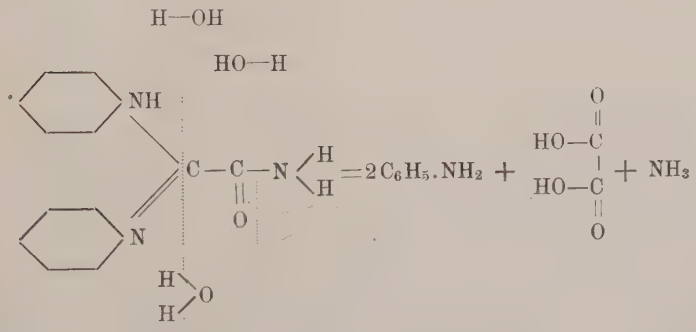
I. 0,1985 gr lieferten, mit CuO verbrannt, 31,0 ccm N bei 18° und 718 mm, entsprechend 0,03378 gr N.

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 184. Seite 263.

Berechnet für: $C_8H_8N_2O_2$	Gefunden:
C = 58,54 %	C = 58,56 %
H = 4,88 %	H = 5,13 %
N = 17,08 %	N = 17,25 %

Die Tatsache, daß Säureamid durch verdünnte Schwefelsäure in Anilin und Phenyloxamid gespalten wird, erklärt nun auch in sehr einfacher Weise das Auftreten des letzteren bei der Darstellung des Säureamides. Um also die Bildung größerer Mengen von Phenyloxamid hintanzuhalten, ist es notwendig, die durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser erhaltene verdünnte schwefelsaure Lösung des Säureamides rasch und unter Kühlung zu neutralisieren.

Durch Natronlauge wird das Säureamid in der Wärme glatt in Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten:



Versuch, das dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechende Säureamid nach dem Verfahren von Bouveault zu verseifen.

Säureamid wurde mit roher, ungefähr 90prozentiger Schwefelsäure in der Kälte gelöst und zu dieser Lösung vermittelst eines Tropftrichters, der in die Flüssigkeit eintauchte, tropfenweise eine konzentrierte, wässrige Lösung von Natriumnitrit zugefügt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, daß auf ein Molekül Säureamid etwas mehr als ein Molekül Natriumnitrit kam. Nachdem

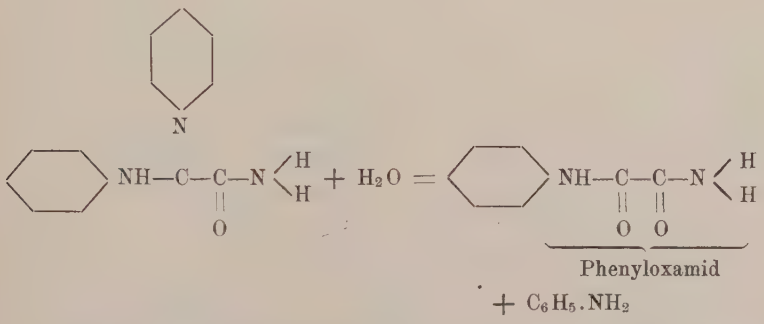
unter schwacher Kühlung die gesamte Menge des Nitrites zugegeben war, ließ ich das Reaktionsprodukt, welches dunkelrote Farbe zeigte, und durch eine geringe Ausscheidung getrübt war, kurze Zeit stehen und erwärmte dann langsam auf 60°. Hierbei war zwar eine Gasentwicklung zu bemerken, doch war dieselbe nicht so intensiv, daß sich ein Schluß auf den Verlauf des Versuches im Sinne Bouveaults ziehen ließ. Es machte vielmehr den Eindruck, als ob die Gasentwicklung lediglich auf das Freiwerden von salpetriger Säure zurückzuführen sei. Nach etwa halbstündigem Erhitzen ließ ich erkalten und goß dann das Reaktionsprodukt in Wasser. Eine Ausscheidung fand jedoch zunächst nicht statt. Es machte sich nur eine unwesentliche Trübung bemerkbar. Erst nach längerem Stehen fiel ein schwach gelblichgrau gefärbter pulvriger Körper aus. Dieses Produkt war aber keinesfalls eine Säure, denn es löste sich weder in Sodalösung noch in Natronlauge. Im rohen Zustande begann ein Teil bei 220° zu schmelzen, die letzten Anteile der Substanz schmolzen aber erst bei 285° unter starker Braunfärbung. Dieses Verhalten wies darauf hin, daß ein Gemenge vorlag, und ich stellte infolgedessen vorerst Versuche an, eine Trennung der Bestandteile zu bewerkstelligen. In Alkohol fand ich ein Mittel, welches — wenn auch nicht vollkommen glatt, so doch in genügendem Maße — dieses Ziel zu erreichen gestattete.

Kocht man das Rohprodukt wiederholt mit Alkohol aus, so geht der größte Teil in Lösung, während als Rückstand ein bei 298—300° schmelzender Körper hinterbleibt. Aus dem so erhaltenen alkoholischen Auszug kam beim Erkalten zunächst ein Produkt zur Ausscheidung, welches unter dem Mikroskop noch deutlich als Gemenge zu erkennen war. Der Rest des in Alkohol gelösten Produktes schied sich dagegen nach teilweisem Abdestillieren des Alkohols in Form ganz einheitlicher, schwach gelblichgrauer, sehr voluminöser Nädelchen vom Schmelzpunkt 224° aus, welche sich schon durch den Schmelzpunkt als gänzlich verschieden von dem als Rückstand hinterbliebenen Produkt charakterisierten.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 224° zersetzte sich beim Erhitzen mit Natronlauge unter Abspaltung von Ammoniak in Anilin und Oxalsäure und erwies sich durch diese Spaltungsreaktion sowie durch den Schmelzpunkt und die Eigenschaft, in weißen Nadeln zu sublimieren, als Phenyloxamid. Eine weitere Bestätigung erbrachte der Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Präparat.

Die Aufklärung des bei obigem Versuch neben Phenyloxamid auftretenden Körpers vom Schmelzpunkt 298—300° gelang dagegen zunächst nicht, da man denselben nach der oben beschriebenen Methode nur in geringer Menge erhält. Es richtete sich deshalb mein Bestreben vorerst darauf, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen die gleichzeitige Bildung von Phenyloxamid vermieden oder doch wenigstens zurückgedrängt wird.

Das Auftreten von Phenyloxamid ist offenbar auf eine Spaltung zurückzuführen, welche durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden kann:



Diese Reaktion geht in der Tat mit verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig leicht vor sich, und zwar besonders leicht bei Anwesenheit von salpetriger Säure. Um daher diese Spaltung zu vermeiden, variierte ich den Versuch zunächst in der Weise, daß ich anstatt 90prozentiger Schwefelsäure konzentrierte Säure anwandte. Das Ergebnis war, daß die Bilduug von Phenyloxamid tatsächlich erheblich eingeschränkt wurde.

Noch bessere Resultate erzielte ich, wenn ich unter Beibehaltung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel die wässrige Natriumnitritlösung durch gasförmige salpetrige Säure ersetzte.

Als ich dagegen, in der Annahme, der vorliegende Körper könne vielleicht ein Nitroprodukt sein, anstatt salpetriger Säure konzentrierte Salpetersäure anwandte, gelangte ich zu einem ganz anderen, schon bei 240° schmelzenden Körper.

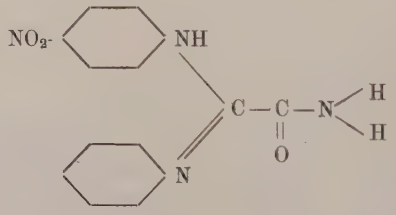
In der Folge verfuhr ich demnach derart, daß ich Säureamid durch Verreiben mit etwa der achtfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Lösung brachte und dann unter Kühlung gasförmige salpetrige Säure solange einleitete, bis Ausscheidung eines

gelbgefärbten pulvrigen Produktes stattfand. Hierauf goß ich auf Eis, verdünnte mit wenig Wasser und isolierte das Rohprodukt durch Absaugen. Zwecks Reindarstellung wurde dasselbe mit Aceton ausgekocht und dann mehrmals aus Pyridin umkrystallisiert. Aus der heißen pyridinischen Lösung gelangte der gewünschte Körper in Form von schwach rötlich gefärbten, verfilzten Nädelchen zur Ausscheidung, welche bei 308—310° unter Zersetzung schmolzen.

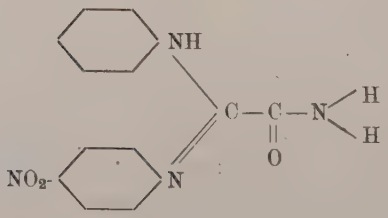
Bezüglich der Konstitution der Verbindung ergaben sich wesentliche Anhaltspunkte in dem Verhalten zu Natronlauge. Während in der Kälte keine Einwirkung zu erkennen war, trat beim Erwärmen zunächst Gelbfärbung und dann unter gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak Lösung ein. Diese so erhaltene, gelbrotgefärbte alkalische Flüssigkeit schied bei nicht allzugroßer Verdünnung einen gelben, krystallisierten Körper aus, welcher durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in Form von durchsichtigen, gelben, zu Büscheln vereinigten, langen Prismen vom Schmelzpunkt 147° erhalten wird und sich als p-Nitroanilin erwies. Als weiteres Spaltungsprodukt kann in der alkalischen Lösung nach Ausscheidung des p-Nitroanilins Oxalsäure nachgewiesen werden.

Das Auftreten von p-Nitroanilin bei der alkalischen Spaltung liefert den Beweis, daß die salpetrige Säure in diesem Fall nicht verseifend, sondern nitrierend auf Säureamid eingewirkt hat. Wenn man nun voraussetzt, daß unter den eingehaltenen Bedingungen lediglich eine Nitrierung stattgefunden hat, so ist die Entstehung folgender drei Produkte möglich:

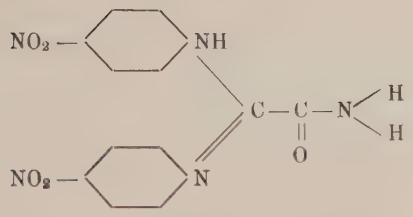
I.



II.

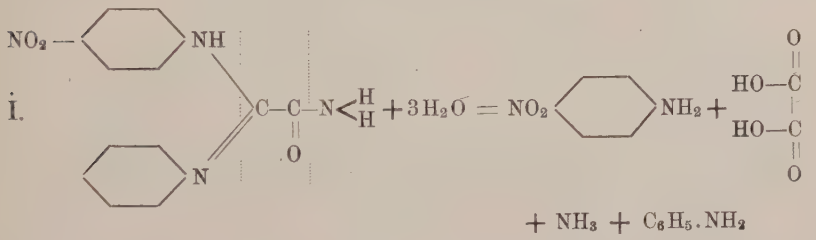


III.

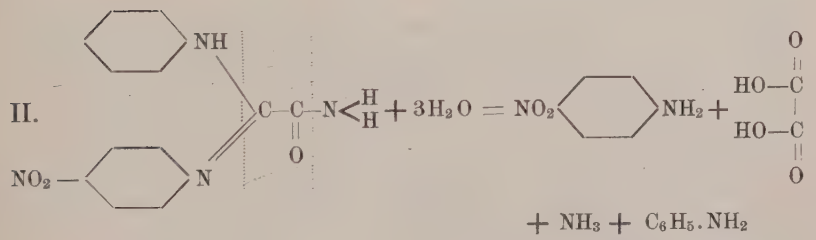


Aus diesen drei Körpern müssen analog dem Säureamid durch Erwärmen mit Natronlauge folgende Spaltungsprodukte entstehen:

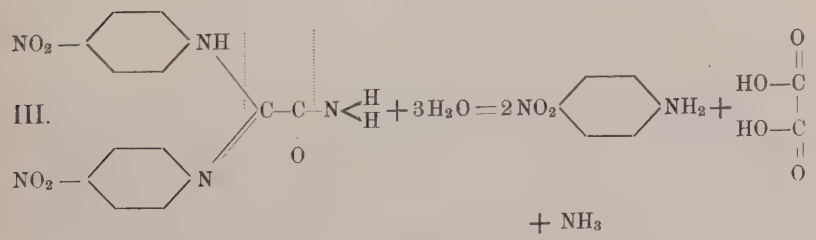
I.



II.

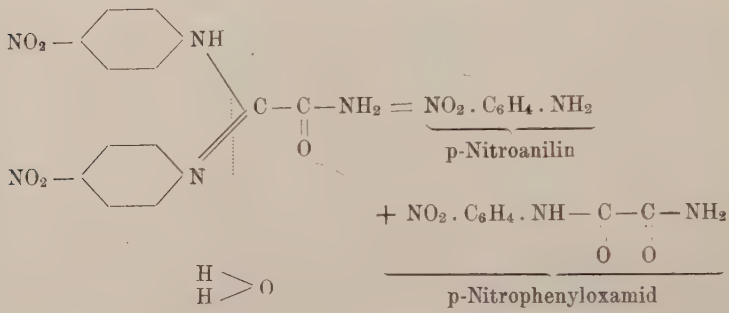


III.



Da nun Anilin bei der Spaltung des in Frage stehenden Körpers nicht nachgewiesen werden konnte, so fallen die unter I. und II. angegebenen Formeln fort, und es bleibt nur die unter III. gemachte Annahme, daß beide Benzolkerne im Säureamid

nitriert wurden, übrig. Wie aber die Elementar-Analyse des aus Pyridin und Aceton umkrystallisierten Körpers ergab, ist die Reaktion nicht in dieser Phase stehen geblieben, sondern es ist, worauf auch das Auftreten von p-Nitrophenol*) bei der Reaktion hinweist, unter Abspaltung eines p-Nitroanilinrestes im Sinne der Gleichung:



p-Nitrophenyloxamid entstanden. Sicher gestellt wurde dies durch Vergleich des Produktes mit einem auf dem Wege der Synthese erhaltenen Präparat. Die Ergebnisse der Analyse waren die folgenden:

0,1562 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 0,2626 gr CO_2 und 0,0525 gr H_2O.

0,2390 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 44,4 ccm N bei 18° und 726 mm, entsprechend 0,0489 gr N.

Berechnet für: $C_8H_7N_3O_4$	Gefunden:
C = 45,93 %	C = 45,85 %
H = 3,35 %	H = 3,73 %
N = 20,09 %	N = 20,47 %

*) Entstanden aus primär abgespaltenem p-Nitroanilin durch den Einfluß der im Überschuß vorhandenen salpetrigen Säure.

Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

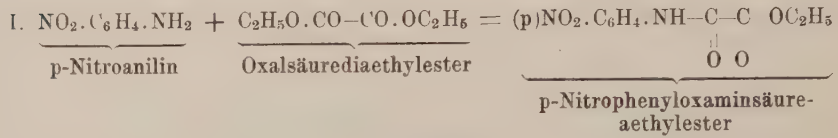
Da alle meine Versuche, das als Vergleichspräparat benötigte p-Nitrophenyloxamid durch direktes Nitrieren von Phenyloxamid zu erhalten, nicht zum Ziel führten, so verfuhr ich zu dessen Darstellung analog dem von Klinger beschriebenen Verfahren zur synthetischen Gewinnung von Phenyloxamid, [1]) indem ich zunächst äquimolekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäurediaethylester auf einander einwirken ließ und den dadurch gebildeten p-Nitrophenyloxaminsäureaethylester zwecks Überführung in das Amid der Behandlung mit Ammoniak unterwarf.

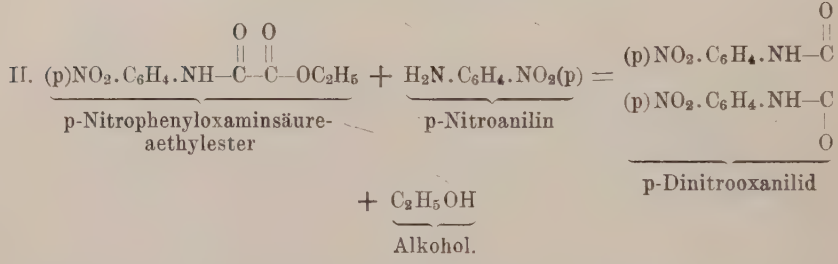
A. Darstellung des p-Nitrophenyl-oxaminsäureaethylesters:

Zur Darstellung dieses Esters wurden äquimolekulare Mengen von p-Nitroanilin und Oxalsäurediaethylester ca. 10 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die zunächst entstehende orangegelb gefärbte Lösung nimmt nach längerem Kochen allmählich eine braunrote Färbung an und erstarrt nach beendigter Reaktion beim Erkalten zu einer teigigen braunen Masse. Um aus derselben eventuell noch unverändert gebliebenen Oxalsäureester und p-Nitroanilin zu entfernen, wurde das Produkt in der Kälte mit wenig Alkohol digeriert und hierauf scharf abgesaugt. Das so erhaltene, nunmehr nur noch wenig gefärbte Rohprodukt erwies sich in der Folge als Gemenge des gewünschten Esters mit einem selbst in siedendem Alkohol nahezu unlöslichen schwach grau gefärbten Körper, dessen Schmelzpunkt über 360° liegt. Sehr wahrscheinlich ist dieses von mir nicht näher untersuchte Produkt p-Dinitrooxanilid, welches analog der Bildung von Oxanilid aus Phenyloxaminsäureester und Anilin[2]) in der Weise entstanden zu denken ist, daß ein

[1]) Liebigs Annalen der Chemie 184. S. 263—265.
[2]) Klinger, Liebigs Annalen 184. S. 283.

Molekül bereits fertig gebildeten p-Nitrophenyloxaminsäureaethylesters auf ein Molekül noch unverändertes p-Nitroanilin gemäß folgendem Schema einwirkt:





Erwähnt sei noch, daß der Körper um so reichlicher entsteht, je länger das Erhitzen der Reaktionsmasse fortgesetzt wird.

Aus dem alkoholischen Auszuge des Rohproduktes gelangt der p-Nitrophenyloxaminsäureaethylester beim Erkalten in Form von fast farblosen, langen, sehr voluminösen Nadeln zur Ausscheidung.

0,1721 gr Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0,3171 gr CO_2 und 0,0666 gr H_2O.

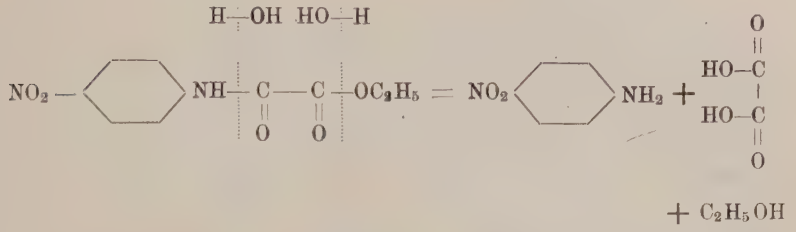
0,1807 gr lieferten, mit CuO verbrannt, 19,8 ccm N bei 19,5° und 722 mm, entsprechend 0,0215 gr N.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}N_2O_5$	Gefunden:
C = 50,42 %	C = 50,25 %
H = 4,20 %	H = 4,30 %
N = 11,76 %	N = 11,92 %

Eigenschaften: p-Nitrophenyloxaminsäureaethylester schmilzt unzersetzt bei 171°. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Eisessig, Pyridin, ziemlich leicht in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton, sehr schwer löslich dagegen in Wasser und Petroläther.

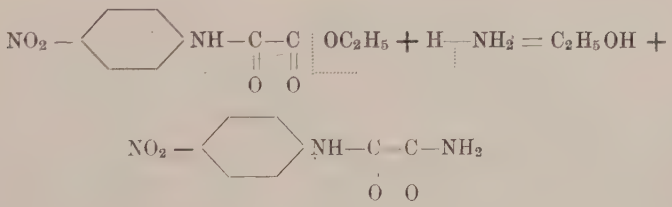
Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf den Ester bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung nur lösend ein.

Natronlauge bewirkt schon in der Kälte eine glatte Spaltung in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Aethylalkohol:



Dieselbe Reaktion findet statt beim Erwärmen des Esters mit Sodalösung.

Ganz anders verhält sich dagegen Ammoniak; dieses wirkt, wie ja auch nach dem Verhalten des Phenyloxaminsäureaethylesters zu erwarten ist, substituierend ein und es entsteht p-Nitrophenyloxamid:



B. Darstellung von p-Nitrophenyloxamid.

Zur Darstellung von p-Nitrophenyloxamid erhitzte ich eine alkoholische Lösung des p-Nitrophenyloxaminsäureaethylesters kurze Zeit mit überschüssigem wässrigem Ammoniak. Ebenso rasch vollzieht sich diese Umwandlung, wenn der feinpulverisierte Ester direkt mit wässrigem Ammoniak erhitzt wird. Das so erhaltene Amid ist schon in rohem Zustande nahezu vollkommen rein, ein Zeichen, daß die Umsetzung glatt verläuft.

Analyse: 0,1729 gr Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2900 gr CO_2 und 0,0536 gr H_2O. 0,1705 gr Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 31,7 ccm N bei 21° und 721 mm, entsprechend 0,03419 gr N.

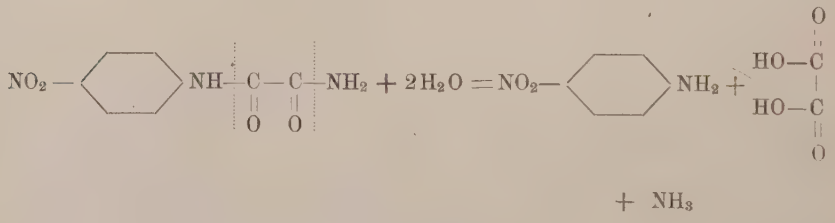
Berechnet für: $C_8H_7N_3O_4$	Gefunden:
C = 45,93 %	C = 45,74 %
H = 3,35 %	H = 3,44 %
N = 20,09 %	N = 20,06 %

Eigenschaften: p-Nitrophenyloxamid löst sich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton, Petroläther, Benzol selbst in der Siedehitze nur äußerst schwierig. Verhältnismäßig leicht löslich ist es dagegen in heißem Pyridin und Anilin. Aus einer pyridinischen Lösung krystallisiert es beim Erkalten in schwach gelblichgrauen, feinen Nädelchen: das Schmelzen erfolgt bei 308—310° unter Zersetzung.

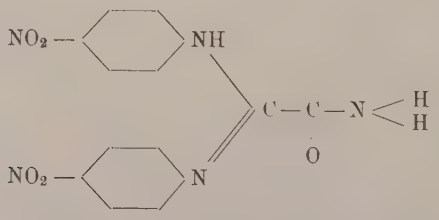
Gegen verdünnte Säuren erweist sich p-Nitrophenyloxamid sowohl in der Kälte wie beim Erhitzen beständig.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Einwirkung lediglich lösend.

Durch Alkalien wird p-Nitrophenyloxamid in der Wärme glatt in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak gespalten.



p-Dinitro-diphenyl-amidin-oxalsäure-amid.



Im ersten Abschnitt des experimentellen Teiles ist eines Körpers vom Schmelzpunkt 240° Erwähnung getan, der durch Einwirkung

von Salpetersäure auf das Säureamid des Hydrocyancarbodiphenylimids in schwefelsaurer Lösung erhalten wurde.

Zur Darstellung desselben verfährt man am besten in der Weise, daß man Säureamid in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure löst und tropfenweise unter Kühlung so viel Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 hinzufügt, daß auf ein Molekül Säureamid zwei Moleküle Salpetersäure treffen. Nach kurzer Einwirkungsdauer gießt man die Lösung in Wasser und krystallisiert das dadurch in Form eines feinen gelben Pulvers zur Ausscheidung kommende Produkt aus Pyridin sodann in Aceton um. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 245°. Die Analyse wies auf ein Dinitroprodukt hin:

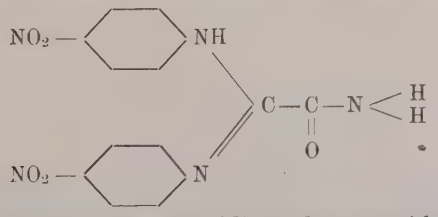
I. 0,1782 gr Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0,3336 gr CO_2 und 0,0568 gr H_2O.

II. 0,1792 gr Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0,3346 gr CO_2 und 0,0591 gr H_2O.

III. 0,1728 gr Substanz ergaben 34,6 ccm N bei 22° und 719 mm, entsprechend 0,0370 gr N.

Berechnet für: $C_{14}H_{11}N_5O_5$	Gefunden:	
	I.	II.
C = 51,06 %	C = 51,05 %	50,93 %
H = 3,34 %	H = 3,54 %	3,66 %
N = 21,28 %	III. N = 21,43 %	

Aufschluß über die Stellung der Nitrogruppen erhielt ich durch die Spaltung, welche beim Erhitzen des in Frage stehenden Körpers mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure stattfindet. Der Nitrokörper erfährt hierbei eine vollständige Umwandlung: Die gelbe Farbe desselben verschwindet, und gleichzeitig nimmt die ursprüngliche pulvrige Substanz flockige Beschaffenheit an. Die Untersuchung des neuentstandenen Körpers ergab, daß p-Nitrophenyloxamid vorliegt. Da nun außerdem in dem mit Alkali übersättigten Filtrate des p-Nitrophenyloxamids durch Ausschütteln mit Aether p-Nitroanilin nachgewiesen werden konnte, so besteht kein Zweifel, daß die Verbindung vom Schmelzpunkt 245° das durch die Formel:

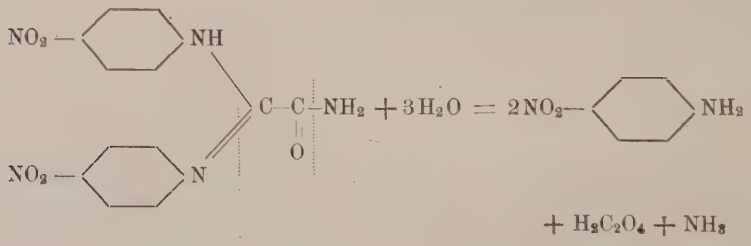


ausgedrückte p-Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid ist.

Eigenschaften: Dinitrodiphenylamidinoxalsäureamid krystallisiert in durchsichtigen, grünlichgelben Prismen, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer, weniger schwer in Aceton, am leichtesten in Pyridin löslich. Bei einem Versuch, den Körper aus Eisessig umzukrystallisieren, wurde längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das sich beim Erkalten ausscheidende Produkt war jedoch nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern bestand aus nahezu farblosen Nadeln. Die nähere Untersuchung ergab, daß p-Nitrophenyloxamid entstanden war. Demnach ist auch Eisessig befähigt, durch längere Einwirkung die Gruppe NO_2-$C_6H_4N=$ aus dem nitrierten Säureamid abzuspalten.

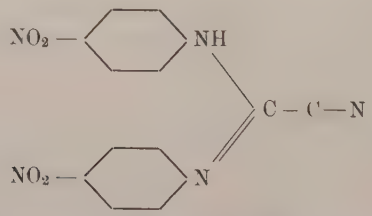
Konzentrierte Schwefelsäure wirkt in der Kälte und bei schwachem Erwärmen nur lösend ein.

Beim andauernden Erhitzen des Nitrokörpers mit Natronlauge findet ein vollständiger Zerfall in p-Nitroanilin, Oxalsäure und Ammoniak statt:



---

p-Dinitro-diphenyl-amidin-oxalsäure-nitril.



Der Umstand, daß das dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechende Säureamid auf so glatte Weise nitriert wird, ließ es

mir interessant erscheinen, zu ermitteln, ob sich das Hydrocyancarbodiphenylimid analog verhalten würde. Bei einem nach dieser Richtung hin angestellten Versuch verfuhr ich folgendermaßen:

10 gr Hydrocyancarbodiphenylimid wurden mit 80 gr konzentrierter Schwefelsäure in der Reibschale bis zur Lösung verrieben und zur erhaltenen gelbgefärbten Lösung tropfenweise 8,7 gr Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 zugegeben. Eine besondere auf eine Reaktion hindeutende Erscheinung konnte dabei nicht beobachtet werden. Daß aber trotzdem eine Einwirkung statt hatte, geht daraus hervor, daß beim Eingießen des kurze Zeit sich selbst überlassenen Reaktionsproduktes in Wasser Ausscheidung eines gelben, pulvrigen Produktes erfolgte, welches im Rohzustande bei 240° schmolz. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton sank der Schmelzpunkt auf 217° und änderte sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr; das Schmelzen erfolgte unter Zersetzung.

Die Analyse wies auf ein Dinitro-hydrocyancarbodiphenylimid hin:

I. 0,1573 gr Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,3104 gr CO_2 und 0,0466 gr H_2O.
II. 0,2525 gr lieferten 0,4997 gr CO_2 u. 0,0744 gr H_2O.
III. 0,1441 „ „ 0,2861 „ „ „ 0,0485 „ „
IV. 0,1760 „ „ 0,3487 „ „ „ „
V. 0,1630 „ „ 0,3204 „ „ „ 0,0490 „ „
VI. 0,1529 „ „ 0,3043 „ „ „ 0,0450 „ „
VII. 0,1479 „ „ 31,0 ccm N bei 18° und 714 mm, entsprechend 0,03359 gr N.
VIII. 0,1494 „ „ 31,0 ccm N bei 17,5° und 708 mm, entsprechend 0,03338 gr N.
IX. 0,1589 „ „ 33,8 ccm N bei 19° und 710 mm, entsprechend 0,036247 gr N.

Gefunden:

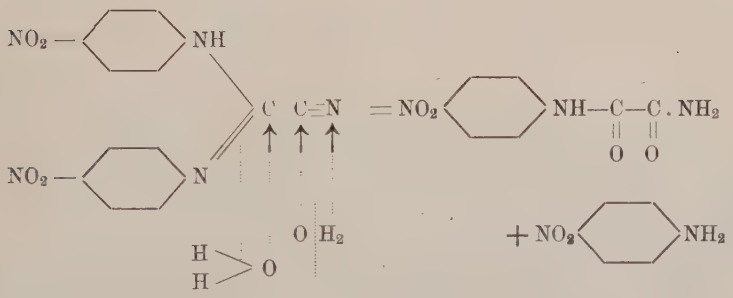
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
% C	53,82	53,97	54,14	54,03	53,61	54,27			
% H	3,29	3,27	3,73	—	3,34	3,27			
% N	—	—	—	—	—	—	22,71	22,35	22,81

Berechnet für:
$C_{14}H_9N_5O_4$:
C = 54,02 %
H = 2,89 %
N = 22,50 %

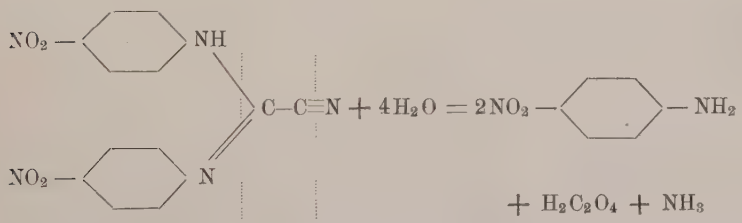
Der Körper ist nahezu unlöslich in Chloroform, Petroläther, Benzol und Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äther, leichter löslich im Aethylalkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin. Aus einer heißen Lösung in Aceton krystallisiert er in durchsichtigen gelben rhombischen Blättchen, welche bei 217° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper existiert in zwei Modifikationen von verschiedenem Habitus. Die eine — gewöhnliche — Modifikation besteht aus derben, durchsichtigen, grünlichgelben rhombischen Tafeln, die andere aus dünnen, blaßgelben verfilzten Nadeln. Ausschließlich zu Nadeln gelangt man, wenn man das Lösungsmittel einer konzentrierten Lösung rasch verdunsten läßt. Wählt man dagegen die Lösung etwas verdünnt, und schränkt das Verdampfen des Lösungsmittels ein, so kommt das Produkt nur in Form von Blättchen zur Ausscheidung. Die Umwandlung der Blättchen in die Nadeln geht vor sich, wenn man erstere, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Lösungsmittel, z. B. Aceton, Alkohol oder am besten Essigsäureaethylester kocht: sie geschieht fast momentan, wenn ein gewisser Sättigungsgrad der Lösung erreicht ist und vollzieht sich in der Weise, daß die ungelöst gebliebenen Blättchen plötzlich undurchsichtig werden, während die Lösung rasch den größten Teil des gelösten Produktes in Form der blaßgelben, voluminösen Nadeln ausscheidet. Letztere sind bedeutend schwieriger löslich als die Blättchen und um jetzt eine Lösung zu erzielen, ist etwa die doppelte bis dreifache Menge Lösungsmittel erforderlich. Eine derartige Lösung scheidet bei dem Erkalten den gelösten Körper teils in Form von Blättchen, teils in Form von Nadeln aus. Auch ohne Anwendung eines Lösungsmittels ist es möglich, die Blättchen in Nadeln zu verwandeln, nämlich durch vorsichtiges Erhitzen. Die Umwandlung beginnt bei ca. 110° und ist an dem Trübwerden der Krystalle zu erkennen.

Schlüsse bezüglich der Stellung der Nitrogruppen in dem Dinitro-Hydrocyancarbodiphenylimid können aus dem Verhalten der Verbindung zu konzentrierter Schwefelsäure sowie zu verdünnten Säuren und Alkalien gezogen werden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt langsam. Bei längerem Stehen der Lösung, rascher beim Erwärmen, tritt in geringem Maße Abspaltung von p-Nitroanilin ein. Erhitzt man die Lösung einige Zeit auf 120-140°, so findet ein fast vollständiger Zerfall des Moleküls in p-Nitrophenyloxamid und p-Nitroanilin statt:



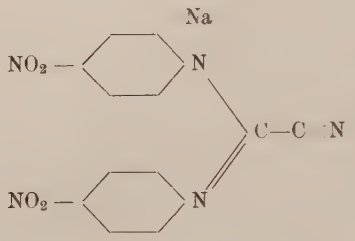
Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; bei anhaltendem Kochen dagegen erfolgt eine vollständige Spaltung des Moleküls in p-Nitroanilin, Ammoniak und Oxalsäure:



Eine Verseifung des Nitriles zum Amid ist mir trotz vielfacher Abänderung der Versuchungsbedingungen nicht gelungen. Es trat vielmehr immer gleichzeitig Abspaltung der Gruppe NO_2-C_6H_4.N= ein.

Interessant ist das Verhalten des nitrierten Hydrocyancarbodiphenylimids gegen Natronlauge. Beim Behandeln mit Natronlauge in der Kälte tritt eine intensive Rotfärbung ein, indem offenbar

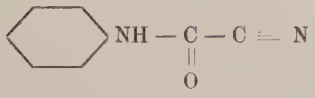
durch Ersatz des freien Imidwasserstoffes durch Natrium Salzbildung erfolgt:



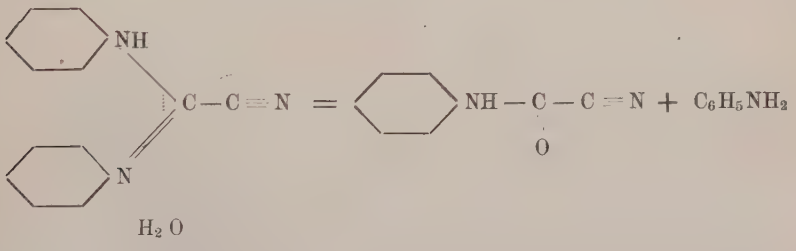
Filtriert man das rotgefärbte Produkt ab und wäscht mit viel Wasser nach, so verschwindet die rote Farbe allmählich und man erhält wieder den ursprünglichen Körper. Rascher erfolgt diese Rückbildung durch verdünnte Salzsäure.

Erhitzt man das Nitroprodukt mit Natronlauge, so findet anscheinend eine analoge Spaltung statt, wie mit Hydrocyancarbodiphenylimid. Letzteres liefert, wie ich festgestellt habe, beim Erhitzen mit Alkalien neben geringen Mengen von Ammoniak und Anilin Diphenylharnstoff (Sp. 235°) und ein zweites nicht näher untersuchtes Produkt: weiße, schwach gelbstichige Blättchen vom Schmelzpunkt 191°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Umwandlung in einen neuen Körper mit intensiv roter Farbe lösen. Behandelt man nun das dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechende Dinitroprodukt in derselben Weise, so erhält man neben Ammoniak und p-Nitroanilin ebenfalls der Hauptsache nach zwei Produkte, von denen das eine als p-Dinitrodiphenylharnstoff identifiziert werden konnte. Die Trennung desselben von dem daneben vorhandenen Körper läßt sich wenigstens annähernd mit Hilfe von Aceton erreichen, in welchem das zweite Produkt (Sp. 234°), dessen Untersuchung aus Mangel an Material unterbleiben mußte, leichter löslich ist wie der p-Dinitrodiphenylharnstoff. Durch Sublimation und darauffolgendes Umkrystallisieren aus Pyridin läßt sich der letztere rein gewinnen. Die Sublimation führte zu denselben spießförmigen Kristallen, wie sie durch Sublimation eines synthetisch aus Phosgen und p-Nitroanilin dargestellten Präparates erhalten wurden.

Phenyloxaminsäurenitril.



Die Eigenschaft des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamides sowie dessen Dinitroderivates, die Gruppen $C_6H_5N=$ beziehungsweise $NO_2\text{-}C_6H_4N=$ unter dem Einfluß von verdünnter Schwefelsäure abzuspalten, veranlaßte mich, zu untersuchen, ob eine analoge Spaltung auch bei dem, obigen Körpern zu Grunde liegenden Hydrocyancarbodiphenylimid durchzuführen sei. War dies der Fall, so mußte gemäß der Gleichung:



neben Anilin als Spaltungsprodukt das Nitril der Phenyloxaminsäure — ein bis jetzt unbekannter Körper — zu erwarten sein. Der Versuch verlief in der Tat in diesem Sinne.

In der Kälte zeigt verdünnte Schwefelsäure gegen Hydrocyancarbodiphenylimid keine Einwirkung; beim Erhitzen dagegen wird dasselbe stark voluminös und färbt sich schwach gelblich. Ist die Menge der Schwefelsäure zu gering, so tritt nur teilweise Lösung ein und das im Ueberschuß vorhandene Hydrocyancarbodiphenylimid schmilzt zu einem gelbbraunen Öl, welches in der Flüssigkeit

suspendiert bleibt. Durch erneute Zugabe von Säure verschwindet dasselbe jedoch allmählich und es entsteht eine klare, schwach gelblich gefärbte Lösung, die beim langsamen Erkalten lange, weiße, seidenglänzende, haarförmig gekrümmte Nadeln von stark voluminöser Beschaffenheit ausscheidet. Das Rohprodukt zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; es beginnt bei 108° zu sintern und ist erst bei 127° vollständig geschmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther oder Äther und Petroläther erhält man es in reiner Form. Es schmilzt unter Abspaltung von Blausäure und vorausgehender starker Sinterung bei 128°. Phenyloxaminsäurenitril ist sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Alkohol, weniger leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Petroläther. Aus der ätherischen Lösung wird es durch Zugabe von Petroläther gefällt. Im feinverteilten Zustande erzeugt es starken Nießreiz und greift die Haut an.

Analyse:

0,2118 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 0,5107 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O.

I. 0,1619 gr lieferten, mit CuO verbrannt, 29,0 ccm N bei 14,5° und 709 mm, entsprechend 0,03172 gr N.

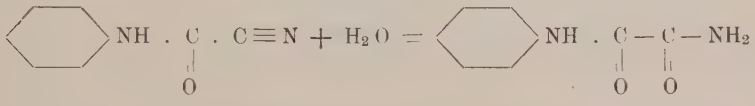
II. 0,1930 gr lieferten: 32,9 ccm N bei 13° und 729 mm, entsprechend 0,03727 gr N.

Berechnet für: $C_8H_6N_2O$:	Gefunden:
C = 65,75 %	C = 65,76 %
H = 4,11 %	H = 4,27 %
N = 19,18 %	I. N = 19,59 %
	II. N = 19,31 %

Diese Analyse beweist im Verein mit dem Umstand, daß in dem sauren Filtrate des Reaktionsproduktes durch Übersättigen mit Alkali und Destillieren mit Wasserdampf Anilin in erheblicher Menge nachgewiesen werden kann, daß tatsächlich eine Spaltung des Hydrocyancarbodiphenylimids in der oben angedeuteten Weise stattgefunden hat. Die Konstitution des neu gebildeten Körpers wird außerdem vollkommen sicher gestellt durch das Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure, zu den Alkalien, sowie durch das Verhalten beim Kochen mit Wasser.

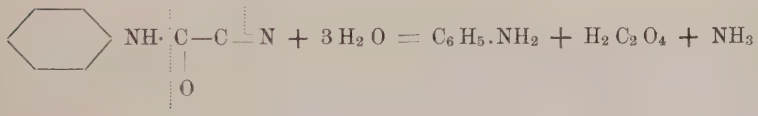
Verhalten zu konzentrierter Schwefelsäure:

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt schon in der Kälte leicht Lösung. Durch schwaches Erwärmen der schwefelsauren Lösung verändert sich das gelöste Nitril; es findet Bildung eines Körpers vom Sp. 224° statt, welcher beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser zur Ausscheidung gelangt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wird derselbe in Form von weißen Nädelchen erhalten. Sowohl das Aussehen als auch der Schmelzpunkt derselben berechtigten zu der Annahme, daß Phenyloxamid vorliegt. Durch vergleichende Reaktionen mit synthetisch dargestelltem Phenyloxamid wurde diese Annahme auch vollständig bestätigt. Demnach besteht die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure lediglich in einer partiellen Verseifung des Nitriles nach folgendem Schema:



Verhalten zu Natronlauge:

Natronlauge löst das Nitril in der Kälte glatt auf; durch Erwärmen der alkalischen Flüssigkeit findet — wie auch zu erwarten ist — Spaltung im folgenden Sinne statt:



Die Flüssigkeit wird trüb und es scheidet sich Anilin als Öl in der Flüssigkeit aus; gleichzeitig tritt starker Geruch nach Ammoniak auf. In der alkalischen Flüssigkeit kann ferner nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Zugabe von Chlorcalcium Oxalsäure deutlich nachgewiesen werden.

Verhalten beim Erhitzen mit Wasser:

Erhitzt man Phenyloxaminsäurenitril mit Wasser, so findet eine vollständige Umwandlung desselben statt. Es tritt Geruch nach Blausäure auf und der im Wasser suspendierte Körper zeigt keine Ähnlichkeit mehr mit dem Nitril. Er krystallisiert aus Alkohol

in langen, durchsichtigen Prismen, welche bei 235° schmelzen. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daß Diphenylharnstoff entstanden war:

Analyse:

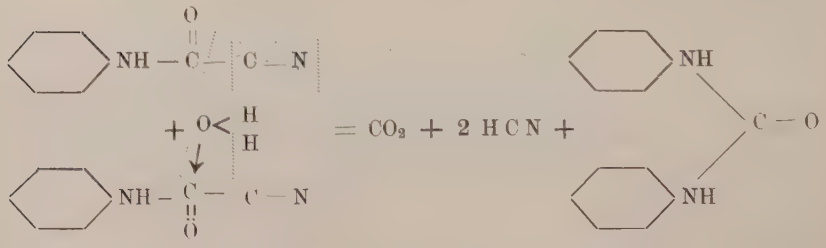
I. 0,1945 gr Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0,5244 gr CO_2 und 0,1001 gr H_2O.

II. 0,1906 gr lieferten 0,5147 gr CO_2 und 0,0975 gr H_2O.

III. 0,1938 gr lieferten 24,2 ccm N bei 18,5° und 706 mm, entsprechend 0,02586 gr N.

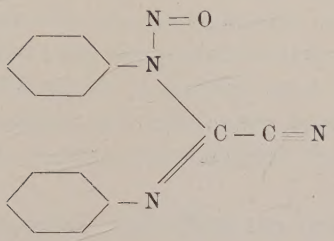
Berechnet für: $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:	
C = 73,59 %	I. C = 73,53 %	II. 73,64 %
H = 5,66 %	H = 5,72 %	5,68 %
N = 13,20 %		III. N = 13,34 %

Die Bildung von Diphenylharnstoff aus Phenyloxaminsäurenitril läßt sich durch folgendes Schema erklären:



Gemäß dieser Annahme entsteht also neben Diphenylharnstoff Kohlendioxyd und Cyanwasserstoffsäure. Zum Nachweis der letzteren beiden Produkte leitete ich die bei der Reaktion entstehenden Dämpfe in eine Bariumhydroxydlösung. Es entstand ein weißer Niederschlag von Bariumkarbonat — ein Beweis für die Bildung von Kohlendioxyd. Zur Identifizierung der Cyanwasserstoffsäure, deren Anwesenheit sich, wie oben bemerkt, schon durch den Geruch zu erkennen gab, wurde das gefällte Bariumkarbonat durch Zugabe von Salpetersäure zerstört und zu der erhaltenen Lösung Silbernitrat zugegeben. Es entstand ein weißer, käsiger Niederschlag, der sich in Kaliumcyanid löste; aus der cyankalischen Lösung konnte Silbercyanid durch Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt werden. Demnach dürfte kein Zweifel mehr über die Richtigkeit obiger Annahme bestehen.

Nitroso-cyan-carbo-diphenyl-imid.



Dieses Produkt entsteht, wenn man auf eine eisessigsaure Lösung von Hydrocyancarbodiphenylimid nascierende salpetrige Säure einwirken läßt.

Zur Darstellung des Körpers bereitete ich mir eine kaltgesättigte Lösung von Hydrocyancarbodiphenylimid in Eisessig und gab zu derselben allmählich eine konzentrierte, wässrige Lösung von Natriumnitrit solange, bis die Ausscheidung des gelbgefärbten Nitrosokörpers begann. Nach mehrstündigem Stehen filtrierte ich das in reichlicher Menge ausgeschiedene Produkt ab und wusch zuerst mit Eisessig und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus. Man erhält das Nitrosoprodukt auf diese Weise in Form von gelben, derben Krystallen, welche bei 117—118° unter Zersetzung schmelzen. Es ist hauptsächlich in der Wärme sehr unbeständig, und wurde beispielsweise schon bei einem Versuch, es aus Alkohol umzukrystallisieren, unter Abspaltung der Nitrosogruppe und Zurückbildung von Hydrocyancarbodiphenylimid zersetzt. Ebensowenig konnte dasselbe aus anderen Lösungsmitteln wie Eisessig, Aceton, Aether unzersetzt umkrystallisiert werden. Zur Analyse konnte ich infolgedessen nur das Rohprodukt verwenden:

0,1871 gr ergaben, mit CuO verbrannt, 0,4532 gr CO_2 und 0,0694 gr H_2O.

0,2646 gr lieferten 53,1 ccm N bei 11° und 713 mm, entsprechend 0,0593 gr N.

Berechnet für: $C_{14}H_{10}N_4O$:	Gefunden:
C = 67,20 %	C = 66,61 %
H = 4,00 %	H = 4,12 %
N = 22,40 %	N = 22,43 %

Der Umstand, daß die Nitrosoverbindung die in ihr enthaltene Nitrosogruppe mit so großer Leichtigkeit unter Rückbildung von Hydrocyancarbodiphenylimid abspaltet, bedingt, daß sie sich bei ihren Reaktionen im wesentlichen wie letzteres verhält.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Produkt unter Abspaltung der Nitrosogruppe; beim Erwärmen erfolgt Bildung des dem Hydrocyancarbodiphenylimid entsprechenden Säureamids.

Mit verdünnter Schwefelsäure entsteht beim Kochen Phenyloxaminsäurenitril.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bildet sich unter Abspaltung von salpetriger Säure und Cyanwasserstoff Diphenylharnstoff; daneben macht sich ein intensiver Geruch nach Isonitril geltend.